

## Beiträge zu den Darstellungsmethoden für das Chloroform;

von

V. Siemerling \*).

---

**K**eine medicinische Entdeckung hat in der jüngsten Zeit grösseres Aufsehen erregt, als die der betäubenden und gänzliche Gefühllosigkeit hervorbringenden Eigenschaft des Aethers.

War die Freude über diese herrliche Sache gross, so wurde sie doch bald bedeutend herabgestimmt, als man fand, dass der Aether bei manchen Individuen gar keine, bei manchen sogar schädliche Wirkungen hervorbringe. Es war daher von grösstem Werthe, als Dr. Simpson in Edinburgh in dem Chloroform einen Körper entdeckte, dem alle schädlichen Eigenschaften des Aethers fehlen, und dem nur die guten, aber in noch stärkerem Grade eigen sind. Das Chloroform, bis dahin nur den Chemikern bekannt, wurde nun bald von den Aerzten verlangt und wurde daher ein Gegenstand der Darstellung in den Apotheken und Fabriken. Die gewöhnlichste Art, das Chloroform darzustellen, ist, dass man eine Mischung von unterchlorigsaurem Kalk mit Wasser und Alkohol der Destillation unterwirft. Es destillirt dann zu Anfang als eine schwere ätherartige Flüssigkeit über, später kommt eine alkohohaltige Flüssigkeit, in der es aufgelöst enthalten ist, aus der es sich aber beim Vermischen mit Wasser abscheidet.

---

\*) Das grosse praktische Interesse, welches sich jetzt an das Chloroform knüpft, erheischt zunächst eine nähere Prüfung der Methoden, dasselbe hervorzubringen. Ich habe daher Herrn Siemerling veranlasst, in meinem Laboratorio einige die Bildung des Chloroforms betreffende Versuche, welche sich an die jüngst mitgetheilten anschliessen, vorzunehmen. Das Ergebniss dieser Versuche, obgleich keineswegs die gehofften Resultate gewährend, scheint dennoch für die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes beachtenswerth.

H. W r.

Will man ein gutes Resultat erzielen, so muss man ziemlich im Grossen arbeiten. Es liefern aber alle mir bekannt gewordenen Darstellungen (wobei ich auf die im vorigen Hefte dieses Archivs von Hrn. Hofrath Wackenroder gemachten Mittheilungen verweise) ein sehr abweichendes Resultat, was zunächst entweder in der Güte des Chlorkalks, oder in dem Verhältniss, in dem er zum Alkohol steht, zu suchen ist.

### *I. Darstellung des Chloroforms aus Alkohol.*

Betrachtet man die Zersetzung des Alkohols durch unterchlorigsauren Kalk und die Entstehung des Chloroforms daraus, so sollte man mehr Chloroform bekommen, als man Alkohol angewandt hat.

Der Process der Bildung des Chloroforms ist nach Liebig folgender:

2 At. Alkohol zersetzen sich mit 8 At. unterchlorigsaurem Kalk in der Art, dass sich 4 At. Formylchlorid, 3 At. ameisensaure Kalk, 5 At. Chlorcalcium und 8 At. Wasser bilden. Nimmt man nun das Atomgewicht des Alkohols =  $C^4H^{12}O^2$  zu 580,62 (Liebig's Handb. p.700) an, so wiegen 2 At. Alkohol 1161,24. Diese 2 Atome mit der hinreichenden Menge unterchlorigsaurem Kalk, d. i. 8 Atomen, der Destillation unterworfen, müssten, wenn die Zersetzung vollständig erfolgte, 4 At. Formylchlorid geben. Das Atomgewicht eines Atoms Formylchlorid =  $C^2H^2Cl^6$  = 1493,30; man müsste also, hätte man 50 Grm. absoluten Alkohol mit der hinreichenden Menge unterchlorigsauren Kalk der Destillation unterworfen, der Rechnung nach 65 Grm. Chloroform bekommen. Die Zersetzung findet aber nie ganz vollkommen statt. Es destillirt mit dem Chloroform stets unzersetzter Alkohol über und in der Retorte bleibt stets unzersetzter Chlorkalk.

Da alle mir bekannten Darstellungen von Chloroform mit Chlorkalk des Handels angestellt waren, dieser aber immer, je nach dem Alter und der Aufbewahrungsart, mehr oder weniger Zersetzung erlitten hat, so wurde die Darstellung des Chloroforms nach der von den Annalen der Pharmacie und Chemie gegebenen Vorschrift versucht.

a) Es wurden 50 Grm. Kalkhydrat mit Wasser zu einer Kalkmilch angerührt, und so lange Chlor hineingeleitet, bis Curcumapapier nur noch sehr schwach gebräunt wurde, sodann wurden 50 Grm. Alkohol hinzugesetzt und nun das Ganze der Destillation unterworfen. Die Destillation ging leicht von statten. Die ersten 12 Grm. der übergehenden Flüssigkeit enthielten alles gebildete Chloroform, später ging nur Alkohol über. Die Ausbeute an reinem Chloroform war aber sehr gering; es waren 4 Grm.

b) Der Versuch wurde in derselben Art wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass mehr Kalk im Verhältniss zum Alkohol genommen wurde.

62 Grm. Aetzkalk wurden in eine Kalkmilch verwandelt, und so lange Chlor hineingeleitet, bis Curcuma- und Lackmuspapier entfärbt wurden, dann wurden noch 20 Gr. Kalkhydrat hinzugesetzt, so dass starke alkalische Reaction vorhanden war, und nun das Ganze mit 25 Grm. Alkohol der Destillation unterworfen. Bevor die Masse förmlich ins Kochen kam, destillierte Chloroform über, plötzlich trat in der Retorte eine heftige Reaction ein, es entstand ein starkes Schäumen der Masse und die Bildung von Chloroform hörte auf; es destillierte nur noch Alkohol über. Das erhaltene Chloroform wurde über Schwefelsäure, die etwas braun davon gefärbt wurde, rectificirt und betrug 6 Grm., also fast  $\frac{1}{4}$  des angewandten Alkohols.

c) 100 Grm. Aetzkalk wurden in eine Kalkmilch verwandelt, dieser in einer Retorte 50 Grm. Alkohol hinzugesetzt und in diese Mischung Chlor geleitet. Nachdem eine Zeitlang Chlor durchgeleitet worden war, wurde die Retorte gelinde erwärmt. Es destillierte von Chlor gelb gefärbtes Chloroform über, was sich aber schon in der Vorlage unter kleinen Explosionen und bedeutender Wärmeentwicklung, indem Chlor frei wurde, entfärbte. Die Ausbeute war sehr gering und entsprach nicht den Erwartungen, zuletzt destillierte unzersetzter Alkohol über.

d) Um ein günstigeres Resultat zu erzielen, wurde der Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass halb Chlorkalk und halb Aetzkalk mit Wasser und Alkohol zu

einem Brei angerührt und dann Chlor durchgeleitet wurde. Die Destillation ging unter denselben Erscheinungen wie beim vorhergehenden Versuche vor sich, und war die Ausbeute ebenfalls sehr gering.

e) Ein Versuch, wo Chlor in Alkohol geleitet wurde, das bei bedeutender Wärmeentwicklung und unter einzelnen Feuererscheinungen und kleinen Explosionen davon absorbirt wurde, und dieser von Chlorwasserstoffsäure sehr sauer reagirende Alkohol mit Aetzkalk und Chlorkalk der Destillation unterworfen, gab als Product nur schweren Salzäther.

f) Eine Mischung von Aether und Alkohol, die mit Chlorkalk und Aetzkalk zusammen der Destillation unterworfen wurde, lieferte als erstes Product reinen Aether, der unzersetzt überging, und später Chloroform und ätherhaltigen Weingeist.

g) Das beste Resultat lieferte eine Mischung von 25 Grm. Alkohol, 200 Grm. Chlorkalk und 25 Grm. Aetzkalk, die mit Wasser zu einem dünnen Brei verwandelt, nach 24-stündiger Digestion der Destillation unterworfen wurde. Sobald die Masse bis auf circa 70° erwärmt war, trat eine heftige Reaction ein; es entstand ein starkes Schäumen, und es destillirte viel Chloroform über, zuletzt kam noch unzersetzter Alkohol. Die Ausbeute betrug nach der Rectification 8 Grm. Chloroform.

Das bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltene Chloroform hatte, nachdem es über Schwefelsäure rectificirt worden war, ein spec. Gew. von 1,49, reagirte neutral, war frei von Chlor und schwefliger Säure und färbte sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht braun.

## *II. Darstellung des Chloroforms aus Aceton.*

Nach Angabe des Professor Böttger in Frankfurt a. M. in No. 4. seines polytechnischen Notizblattes soll man aus 1 Unze Aceton, die man mit Chlorkalk zu einem Brei anrührt, 1 Unze und 2 Drachmen Chloroform erhalten. Da diese Art der Darstellung als eine leichte und vortheilhafte erschien, so wurden einige Versuche mit

Aceton, welches aus der Fabrik des Herrn Trommsdorff in Erfurt bezogen war, angestellt, die aber den Angaben des Herrn Professor Böttger nicht entsprachen.

a) 30 Grm. Aceton wurden mit 50 Grm. Chlorkalk gemischt; da diese Masse aber keinen Brei darstellte, so wurden noch 50 Grm. Wasser hinzugefügt und dadurch ein dickflüssiger Kalkbrei erhalten, der nun der Destillation unterworfen wurde. Die Destillation ging leicht und ohne dass ein besonderes Schäumen wahrzunehmen war, von statten. Anfangs destillirte Chloroform in schweren Tropfen über, später kam eine klare acetonhaltige Flüssigkeit, in der sich das schon gebildete Chloroform wieder löste, beim Vermischen mit Wasser sich aber wieder abschied. Dies so erhaltene Chloroform wurde so viel als möglich von der leichteren Flüssigkeit getrennt und nun mit concentrirter Schwefelsäure der Rectification unterworfen. Beim Vermischen mit der Säure färbte sich die Masse etwas braun, so wie aber mehr erwärmt wurde, wurde sie dunkler, es entwickelte sich viel schweflige Säure und es destillirten zwei Flüssigkeiten über, von denen die eine durch schweflige Säure gelb gefärbtes Chloroform, die andere Wasser war. In der Retorte hatte das auf der Schwefelsäure schwimmende Chloroform eine schön dunkelblaue Farbe angenommen, während die untere Schicht dunkelbraun war, aus der sich viel schwammige Kohle abschied. Das erhaltene gelbe Chloroform wurde über gebranntem Kalk rectificirt, um es von der schwefligen Säure zu befreien. Es wurde dadurch zwar farblos und frei von Säure erhalten, hatte aber einen empyreumatischen Beigeruch von den Zersetzungsproducten des Acetons mit concentrirter Schwefelsäure bekommen, ähnlich dem Geruch des Bernsteinöls.

b) 30 Grm. Aceton, 120 Grm. Chlorkalk und so viel Wasser, dass die Masse einen Brei bildete, wurden der Destillation unterworfen. Es destillirte zwar viel Chloroform über, aber auch noch unzersetztes Aceton. Um es so viel als möglich vom Aceton zu befreien, wurde es wiederholt mit Wasser gewaschen und dann über Chlor-

calcium rectificirt. Die Ausbeute betrug 9 Grm. Chloroform. Durch die Rectification über Chlorcalcium findet allemal ein ziemlich starker Verlust statt.

c) Da bei diesen beiden ersten Versuchen immer noch Aceton unzersetzt überdestillirt war, so wurde die Menge des Chlorkalks vergrössert und zu dem Ende 30 Grm. Aceton, 150 Grm. Chlorkalk mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden lang stehen gelassen und dann destillirt. Das Product enthielt viel Chloroform, aber auch noch unzersetztes Aceton; es wurde daher in die Retorte zurückgegeben, noch 40 Grm. Chlorkalk hinzugefügt und nun wiederum destillirt. Das jetzt erhaltene Chloroform enthielt aber noch Aceton, wovon es nun durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigt und dann über Chlorcalcium rectificirt wurde. Die Ausbeute betrug 10 Grm. Chloroform.

d) Ein Versuch, wo 20 Grm. Aceton mit 60 Grm. Chlorkalk ohne Wasser der Destillation unterworfen wurden, gab kein günstigeres Resultat. Es wurden 6 Grm. Chloroform erhalten. Das spec. Gew. dieses aus Aceton erhaltenen Chloroforms betrug trotz der wiederholten Rectificationen über Chlorcalcium nur 1,31. Es enthielt immer noch Aceton beigemischt, was sich auch durch die geringe braune Färbung, die es mit concentrirter Schwefelsäure annahm, kund that.

Die grösste Ausbeute von Chloroform, die aus dem Aceton durch Destillation mit Chlorkalk nach Böttger's Empfehlung erhalten werden konnte, betrug  $\frac{1}{3}$  des angewandten Acetons. Dies Resultat weicht bedeutend von der Angabe Böttger's ab, wonach man aus 1 Theil Aceton  $1\frac{1}{4}$  Chloroform erhalten soll.

Nimmt man mit Liebig das Aceton als aus 1 Atom Acetyloxyd und 1 Atom Methyloxyd zusammengesetzt an, und erklärt danach die Bildung des Chloroforms aus dem Methyloxyd, so folgt von selbst, dass man weniger Chloroform erhalten muss, als man Aceton angewandt hat.

Die Summe der Elemente von 1 At. Acetyloxyd =  $C^4H^6O$  und 1 At. Methyloxyd =  $C^2H^6O$  ist gleich 2 At. Aceton =  $C^6H^{12}O^2$

In 30 Grm. Aceton sind demnach 41,8 Grm. Methyloxyd enthalten, die, da 4 At. Methyloxyd aus denselben Elementen wie 2 At. Alkohol bestehen, 45,4 Chloroform bilden können, angenommen, die Zersetzung erfolge ganz vollständig.

Nach der Theorie muss man die Hälfte des angewandten Acetons als Chloroform wiedererhalten; da man nun aber in der praktischen Darstellung von chemischen Producten nie die Menge, wie man sie der Theorie nach bekommen sollte, erhält, so ist es schon als ein günstiges Resultat zu betrachten, wenn man ein Drittel des angewandten Acetons als Chloroform wiedererhalten hat, zumal da die Versuche nur im Kleinen angestellt wurden.

Es ist daher nach diesen Versuchen die Darstellung des Chloroforms aus dem Aceton für die Praxis ganz untauglich. Würde man auch die von Böttger angegebene Menge Chloroform aus dem Aceton erhalten, so wäre doch der Nachtheil dabei, dass es so sehr schwer frei von Aceton zu bekommen ist.

Nach den neuesten Angaben des Professor Simpson ist es für die Anwendung bei Operationen, um sicher und schnell Betäubung hervorzurufen, durchaus nothwendig, dass das Chloroform rein und unvermischt sei.

### *III. Darstellung des Chloroforms aus Holzgeist.*

Aus dem Holzgeiste erhält man auf dieselbe Art wie aus dem Alkohol durch Destillation mit Chlorkalk Chloroform. Da es nun wahrscheinlich war, dass die Darstellung des Chloroforms aus dem Holzgeiste Vortheile gewähre, so wurden einige Versuche damit angestellt.

a) 50 Grm. rectificirter Holzgeist wurden mit 50 Grm. Chlorkalk und 1000 Grm. Wasser der Destillation unterworfen. Gleich anfangs ging Chloroform über, in der zuletzt übergehenden Flüssigkeit war noch viel Holzgeist enthalten. Die leichtere Flüssigkeit wurde vom gebildeten Chloroform getrennt, mit 50 Grm. Chlorkalk zu einem Brei angerührt und von neuem destillirt, wobei zwar wieder Chloroform gebildet wurde, aber auch noch Holzgeist

unzersetzt blieb; die leichtere Flüssigkeit wurde daher nochmals über 30 Grm. Chlorkalk destillirt, es ging aber immer noch unzersetzter Holzgeist über.

Das erhaltene Chloroform wurde mit Wasser wiederholt gewaschen und dann mit concentrirter Schwefelsäure gemischt der Rectification unterworfen. Gleich beim Vermischen mit der Schwefelsäure färbte sich die Masse braun, welche Färbung beim Erwärmen noch mehr hervortrat und zuletzt eine schwarze wurde. Unter Entwicklung von viel schwefliger Säure und Abscheidung einer porösen Kohle destillirte ein empyreumatisch riechendes Chloroform über, das zum medicinischen Gebrauch ganz untauglich war.

b) 50 Grm. Holzgeist und 200 Grm. Chlorkalk wurden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nachdem die Masse 24 Stunden digerirt hatte, der Destillation unterworfen. Die Destillation begann schnell und leicht, anfangs ging viel Chloroform über, später kam unzersetzter Holzgeist, und nachdem 30 Grm. überdestillirt waren, stellte die Masse eine ganz klare homogene Flüssigkeit dar, aus der sich aber bei Zusatz von Wasser viel Chloroform abschied. Aus der leichtern Flüssigkeit wurde durch wiederholte Destillationen über Chlorkalk noch etwas Chloroform gewonnen. Die Ausbeute betrug 5 Grm.

c) 150 Grm. Chlorkalk, 50 Grm. Holzgeist und die hinreichende Menge Wasser wurden der Destillation unterworfen. Die übergegangene Flüssigkeit wurde abermals über 150 Grm. Chlorkalk destillirt. Da auch das schon gebildete Chloroform wieder zurückgeschüttet worden war, so schäumte die Masse in der Retorte sehr stark. Es wurden 6 Grm. Chloroform erhalten, das aber immer noch einen etwas brenzlichen Geruch nach Holzgeist hatte.

Durch wiederholtes Waschen mit Wasser wurde das Chloroform so viel als möglich vom anhängenden Holzgeist befreit und dann über Chlorcalcium rectificirt. Da das nun erhaltene Chloroform immer noch nach Holzgeist roch, wurde es abermals über Chlorcalcium rectificirt, aber dennoch nicht frei vom Beigeruch erhalten.



Das spec. Gew. war 1,34. Mit concentrirter Schwefelsäure färbte es sich sogleich braun, ein Anzeichen, dass noch Holzgeist oder aldehydartige Körper darin enthalten waren.

Die Schwierigkeit, sich wirklich reinen Holzgeist zu verschaffen, macht denselben zur Darstellung von Chloroform ganz untauglich. Aller, selbst der reinste Holzgeist des Handels enthält mehr oder weniger Empyreuma, wovon er nur durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium und Aetzkalk befreit werden kann, wodurch dann aber der Holzgeist wiederum Zersetzung erleidet, so dass man dann einen Holzgeist erhält, dem verschiedene noch nicht näher untersuchte Körper beigemischt sind.

Bei einem Versuche, wo Chlor in Holzgeist geleitet wurde, das schnell und unter bedeutender Wärme-Entwicklung davon absorbirt wurde, schied sich, nachdem der Holzgeist vollkommen mit Chlor gesättigt war und er eine gelbe Farbe angenommen hatte, auf Zusatz von Wasser eine schwere gelbe Flüssigkeit ab, die sich unter Entwicklung von Chlor entfärbte. Die sehr sauer reagirende trübe Flüssigkeit wurde mit dem schweren öligen Körper mit Kalkhydrat der Destillation unterworfen. Es wurde eine klare Flüssigkeit von widerlich ätherischem Geruch erhalten, die sich beim Vermischen mit Wasser trübte, aus der sich aber keine schwere Flüssigkeit wieder abschied.

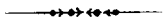
Die grösste Menge des aus 50 Grm. Holzgeist erhaltenen Chloroforms betrug 6 Grm. Der Theorie nach sollte man, da 4 Atome Methyloxyd dieselben Elemente enthalten wie 2 Atome Alkohol, aus 50 Grm. Holzgeist, in denen 36 Grm. Methyloxyd enthalten sind, 46 Grm. Chloroform bekommen. Die geringe Ausbeute, verbunden mit den grossen Schwierigkeiten, ein von allen Beigerüchen freies Chloroform aus Holzgeist darzustellen, macht diese Darstellungsart für die Praxis ganz verwerflich.

Es ist demnach die Darstellung des Chloroforms aus Alkohol, da man weder aus Aceton, noch aus Holzgeist auf eine einfache Art ein untadelhaftes Chloroform erhält,

die beste und billigste Methode, und ist folgendes Verhältniss als das vortheilhafteste zu empfehlen:

1 Theil Alkohol, 8 Theile Chlorkalk, 1 Theil Aetzkalk und 40 Theile Wasser werden gemischt und der Destillation unterworfen.

Ein richtig vorbereitetes Chloroform muss farblos sein, ein spec. Gew. von mindestens 1,48 haben, durchaus neutral reagiren und kein freies Chlor und keine schweflige Säure enthalten, die leicht bei der Rectification über Schwefelsäure beigemengt werden kann, wenn die Destillation zu lange fortgesetzt wird. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, darf es sich nicht braun färben, wodurch sowohl schwerer Salzäther, als auch aldehydartige Körper erkannt würden.



## Ueber die Darstellung des essigsauren Natrons;

von

H. Wackenroder.

Im Archiv der Pharmacie B. 15. p. 171 vom Jahre 1838 habe ich zur Bereitung des essigsauren Kalis und Natrons die Benutzung des essigsauren Bleioxyds empfohlen, unter ausführlicher Darlegung der Gründe, die mich dazu bestimmten. Seit jener Zeit ist bis vor Kurzem alles essigsaure Natron, welches in dem Laboratorio unseres pharmaceutisch-chemischen Instituts zu chemischen, insbesondere analytischen Arbeiten verwendet wurde, auf die a. a. O. beschriebene Weise dargestellt worden. Man erhält in der That durch Zersetzung des Bleizuckers mit kohlensaurem Natron ein ganz reines essigsaures Natron ohne grosse Kosten, zumal wenn das abfallende kohlen saure Bleioxyd wieder angewendet oder verwerthet werden kann, wozu sich freilich nur in den Apotheken eine gute Gelegenheit darbietet.

Indessen ist doch die Darstellung grösserer Mengen des essigsauren Natrons nach dieser Methode ziemlich zeitraubend. Auch geschieht es wohl, dass etwas unterschwefligsaures Natron, welches durch Einwirkung des